

03500.017597.



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
MASAKI MIZUTANI, ET AL. )  
Application No.: 10/670,301 )  
Filed: September 26, 2003 )  
For: METHOD FOR GROWING )  
SILICON FILM, METHOD FOR )  
MANUFACTURING SOLAR )  
CELL, SEMICONDUCTOR )  
SUBSTRATE, AND SOLAR )  
CELL : Date: February 20, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is  
a certified copy of the following foreign application:

JP 2002-287338, filed September 30, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Costa Mesa, California office by telephone at (714) 540-8700. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicants  
Registration No. 54,334

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3800  
Facsimile: (212) 218-2200

CA\_MAIN 77444v1

CF-010597

US  
as

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月30日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-287338  
Application Number:

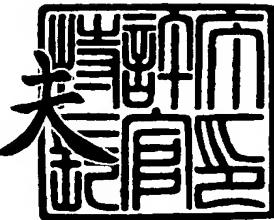
[ST. 10/C] : [JP2002-287338]

出願人 キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2003年10月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康



出証番号 出証特2003-3086552

【書類名】 特許願  
【整理番号】 4736010  
【提出日】 平成14年 9月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 21/208  
H01L 31/00  
【発明の名称】 シリコン膜の成長方法、太陽電池の製造方法、半導体基板及び太陽電池  
【請求項の数】 13  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 水谷 匡希  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 吉野 豪人  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 西田 彰志  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 石原 俊一  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 中川 克己

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100096828

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敏介

【電話番号】 03-3501-2138

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン膜の成長方法、太陽電池の製造方法、半導体基板及び太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともシリコンを含む溶液に接している基板面上に、前記溶液を降温することによりシリコン膜を液相成長させるシリコン膜の成長方法であって、

実質的に空隙を含まないバルク部を形成した後、横方向への張出しを有する突起を複数含む表面部を形成することを特徴とするシリコン膜の成長方法。

【請求項2】 表面部を形成する工程の溶液降温速度は、バルク部を形成する工程の溶液降温速度よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載のシリコン膜の成長方法。

【請求項3】 横方向への張出しを有する複数の突起の表面および／または内側が、互いにほぼ同一の傾きの面を有することを特徴とする請求項1又は2に記載のシリコン膜の成長方法。

【請求項4】 基板として多結晶シリコン基板を用いることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載のシリコン膜の成長方法。

【請求項5】 シリコン膜の表面部に外部に連通しない空隙を有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のシリコン膜の成長方法。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか一項に記載のシリコン膜の成長方法を含み、該成長方法を用いて得たシリコン膜にp n接合を形成する工程を有することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項7】 傾斜面と、該傾斜面に連通する間隙部からなる複数の溝とをシリコンからなる表層に有することを特徴とする半導体基板。

【請求項8】 シリコンの結晶構造を反映した傾斜面を有しつつ横方向への張り出しを有する突起が複数形成されている表面部をシリコンからなる表層に有し、該表面部には前記突起が有する横方向への張り出しにより開口部が狭められた溝が複数存在することを特徴とする半導体基板。

【請求項9】 前記傾斜面は、シリコン結晶の(111)面または(100)

) 面であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の半導体基板。

**【請求項 10】** 溝の開口部の幅は 0.1 乃至 50  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 7 乃至 9 のいずれか一項に記載の半導体基板。

**【請求項 11】** 溝の開口部から最奥部までの基板に垂直な方向における深さは 5 乃至 100  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 7 乃至 10 のいずれか一項に記載の半導体基板。

**【請求項 12】** 請求項 7 乃至 11 のいずれか一項に記載の半導体基板を構成部材として有し、シリコンからなる表層に p-n 接合が形成されていることを特徴とする太陽電池。

**【請求項 13】** 請求項 7 乃至 11 のいずれか一項に記載の半導体基板上に、前記溝をまたいで集電電極が配置されていることを特徴とする太陽電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は凹凸の光閉じこめ構造を有する太陽電池、及び該太陽電池の部材として好適に使用できる半導体基板及びそれらの製造方法に関し、更に詳しくは基板上に液相成長法で形成したシリコン膜を利用する太陽電池、及び該太陽電池の部材として好適に使用できる半導体基板及びそれらの製造方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来より太陽電池表面に凹凸の光閉じこめ構造を形成して入射光の光路長を増大する技術が広く用いられている。三菱電機出願の特開平 3-23678 号公報（特許文献 1）には平坦な受光面に円筒状の受光面を多数形成することにより入射光が円筒内で袋小路に入る構造が記載されている。

##### 【0003】

また、シャープ出願の特開昭 62-101084 号公報（特許文献 2）には、太陽電池表層部に入射光の少なくとも一部を閉じ込めることができる凹部空間を有する光閉じ込め太陽電池が開示されている。

##### 【0004】

**【特許文献 1】**

特開平3-023678号公報

**【特許文献 2】**

特開昭62-101084号公報

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

入射光が袋小路に入るような光閉じこめ構造は、短絡電流の増大に大変効果があると考えられるが、その形成方法は前記公報では明らかにされていない。

**【0006】**

太陽電池の表層に凹凸を形成する方法のひとつとして回転砥石を用いて機械的に表面を削る方法も知られているが、凹凸形成の工程数が余分に必要となり製造コスト増大を招くことになる。また回転砥石を用いる方法では前述の袋小路構造を形成することも困難である。

**【0007】**

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、袋小路構造のように効率的に光を閉じこめる構造を有し、且つ低コストで提供可能な太陽電池、及び該太陽電池の部材として好適に使用できる半導体基板を得ることを目的とする。

**【0008】**

また本発明は、凹凸形成のための付加的な工程を経ずに、袋小路構造のように効率的に光を閉じこめる構造を有する太陽電池を製造する方法を提供する事を目的とする。

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

本発明は上記目的を効果的に達成するものであり、その骨子とするところは、少なくともシリコンを含む溶液に接している基板面上に、前記溶液を降温することによりシリコン膜を液相成長させるシリコン膜の成長方法であって、実質的に空隙を含まないバルク部を形成した後、横方向への張出しを有する突起を複数含む表面部を形成することを特徴とするものである。また、本発明の太陽電池の製造方法は、前記シリコン膜にp-n接合を形成する工程を含むものである。また、

本発明の半導体基板は、傾斜面と、該傾斜面に連通する間隙部からなる複数の溝とをシリコンからなる表層に有することを特徴とするもの、及びシリコンの結晶構造を反映した傾斜面を有しつつ横方向への張り出しを有する突起が複数形成されている表面部をシリコンからなる表層に有し、該表面部には前記突起が有する横方向への張り出しにより開口部が狭められた溝が複数存在することを特徴とするものを含むものである。さらに、本発明の太陽電池は、上記半導体基板を構成部材として有し、シリコンからなる表層にp n接合が形成されていることを特徴とするもの、及び傾斜面と、該傾斜面に連通する間隙部からなる複数の溝とをシリコンからなる表層に有する半導体基板上に、前記溝をまたいで集電電極が配置されていることを特徴とするものを含むものである。

#### 【0010】

#### 【発明の実施の形態】

図1は本発明のシリコン膜の断面写真を用いて示した模式的な断面図である。

#### 【0011】

図1には、基板1の上に本発明の特徴的な構成要素であるシリコン膜2が形成された状態が示されている。このように本発明におけるシリコン膜2は、断面で見ると実質的に空隙の存在しないバルク部2aと、横方向への張出し（オーバーハング）3を有する突起を複数有する表面部2bとからなる。

#### 【0012】

ここで「実質的に空隙が存在しない」とは、空隙が全く存在しない場合、または断面に現れる微小な空隙（例えば空隙を球で近似した場合、球の直径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上）の数が1個／ $\text{cm}^2$ 以下であることを示す。

#### 【0013】

この構造は基板1の上にシリコン膜2を液相成長法でエピタキシャル成長する最後の段階で、横方向への張出しを有する突起を成長させることにより得られる。この構造が得られる仕組みは明らかではないが、初期には平坦成長から始まり、一旦成長表面に微小な凹凸が生じるとそれをきっかけとして横方向への張出しを有する成長が始まる現象が発明者らによる実験から示唆されている。

#### 【0014】

この構造を得るための方法として、一定温度で降温する方法、降温速度を段階的にあるいは連続的に大きくする方法が用いられる。一定温度で降温する方法の場合、過飽和度は5から15°C、降温速度は毎分0.2から2°C、成長時間は30分から120分であることが好ましい。但しこの方法ではバルク部の厚さが十分に取れないことがある。そのため後者の方法がより好適に適用される。即ち、液相成長の初期段階においてはバルク部を形成する工程として溶液の降温速度を小さく設定して結晶を成長させ、平坦成長によりバルク部を形成し、その後表面部を形成する工程として溶液の降温速度を大きく設定して結晶を成長させ、ファシット成長により表面部を形成する。バルク部を形成する工程の過飽和度は2から14°C、降温速度は毎分0から0.2°C、成長時間は10分から60分であることが好ましい。表面部を形成する工程の降温速度は毎分0.2から2°C、成長時間は30分から120分であることが好ましい。

#### 【0015】

しかしながら、成長条件は一般に基板へのシリコン原料（結晶材料）の供給速度によって規定される。具体的には溶液の種類・量や原料溶解温度、過飽和度、降温速度、基板間隔によって適宜設定される。

#### 【0016】

例えばIn溶液11kgに900°Cでシリコンを飽和溶解して溶液を調製し、該溶液中に基板を単独で縦に保持して液相成長する系の場合、溶液を885°Cに降温して過飽和とし、基板浸漬後の溶液の降温速度毎分0.2°C、成長時間150分で成長すると、バルク部2aの厚さが約20μm、表面部2bの突起の高さが約60μmのシリコン膜2が得られる。

#### 【0017】

図1から明らかなように、表面部2bの複数の突起の特徴として、横方向への張出し3は互いにほぼ同一の傾きの面を有することが多い。同一の傾き面は表面側だけでなく、張出し3の下側（間隙を内包する面）にも現れる。これは表面部2bの成長時に優勢な（111）面や（100）面が現れているものと考えられる。図1の断面図で示されている張出し3の下側に形成される間隙部は、該図の奥行方向に連続しているので、結果的には表面に袋小路状の溝5が形成されてい

ると表現することもできる。溝の開口部の幅は0.1乃至50μm、溝の開口部から最奥部までの鉛直方向の深さは5乃至100μmとすることができる。また、隣接する横方向への張出しが連結して結果的にシリコン膜2の内部に外部に連通しない空隙4が形成されることもある。

### 【0018】

溝の開口部の幅を0.1乃至50μmの範囲内に制御することにより、袋小路状の溝内部に入射光を導いて溝内部で反射・吸収を繰り返すようにすることで光利用効率を高めることができ、且つ集電電極に導電性ペーストを用いた場合でも集電電極が溝をまたぎ越すことにより電極の分断を防いで集電効率を高めるという効果が顕著になる。また鉛直方向の深さを5乃至100μmの範囲内に制御することにより、前述の如く光利用効率を高めると共に、酸化膜や窒化膜などによる表面パシベーション効果が良好になるという効果が顕著になる。

### 【0019】

また本発明は、上記成長方法により形成できる「互いにほぼ同一の傾きの面（=傾斜面）を有する横方向への張出し3」が存在するシリコン膜上にp n接合を形成して太陽電池を製造することによって、従来の単に表面に袋小路構造を有する太陽電池と比較して、より効果的に袋小路状の溝内部に入射光を導くことができるものが製造可能となり、これにより太陽電池の光利用効率を一層高めることができる。

### 【0020】

本発明においては基板1として安価な多結晶シリコンを用いることができる。さらに本発明の太陽電池はシリコン膜2を光活性層として利用するので、基板1として特に安価な金属級多結晶シリコンを用いることができる。金属級シリコンとは「珪砂から直接還元して得られたシリコン」のことで、通常は純度99.99%よりも低いが、半導体級あるいは太陽電池級シリコンよりもはるかに安価に得ることができる。金属級多結晶基板を用いる場合には、シリコン膜のエピタキシャル成長に先立って、基板を硫酸と過酸化水素水の混合液で洗浄した後、フッ酸、硝酸、酢酸の混酸でいわゆるプレーナエッチ（平坦化処理）しておくことが好ましい。

### 【0021】

本発明の凹凸構造を表面に有するシリコン膜2を得るために液相成長法が用いられる。図2はシリコン膜を形成する液相エピタキシャル成長装置の一例を示す側面概略図である。

### 【0022】

成長炉21は坩堝22を内部に備え、その周りをヒータ23で取り囲まれている。坩堝22はスズ、インジウム、銅、アルミニウムなどの金属にシリコン原料を飽和状態に溶解したメルト（溶液）24を保持している。成長炉21の上にはゲートバルブ25を隔てて基板投入室26が連結されている。基板投入室26は左右に可動で、かつ内部に基板保持具27を備えている。

### 【0023】

成長工程は以下のように実施される。ゲートバルブ25は閉じた状態で成長炉21は水素雰囲気でメルトの飽和温度に維持されている。基板投入室26が成長炉21から分離した位置で基板28を基板保持具27に保持させた後、基板投入室26は成長炉21に合体し、内部雰囲気が水素に置換される。続いてゲートバルブ25が開いて基板保持具27が下降し、基板28が水素雰囲気中で所定時間加熱される。次に成長炉21の温度を降下してメルト24中においてシリコン原料が過飽和になるまで冷却する。炉温度が所定の過飽和度に達したら基板保持具27をさらに下降して基板28をメルト24に浸漬する。その状態で所定の降温速度で成長炉21の温度を降下すると基板28にシリコン膜がエピタキシャル成長する。所望のシリコン膜が得られたら基板保持具27を上昇してゲートバルブ25を閉じ、基板投入室26を大気に置換して成長炉21から分離して基板28を取り出す。メルト24はガリウム、リン、ボロン、アルミニウムなどのドーパントを含んでいても良い。

### 【0024】

図3は本発明の太陽電池の模式的な断面図である。基板1の上にp-シリコン膜2が前述の方法で形成されている。シリコン膜2の表面には不図示のn<sup>+</sup>層、反射防止膜32、及び集電電極33が形成されている。基板30の裏面には裏面電極34が形成されている。n<sup>+</sup>層は熱拡散、イオン打ち込みなどの方法で形成

できる。反射防止膜32は窒化膜や酸化膜などの材料をスパッタ、蒸着、CVDなどの方法で形成できる。集電電極33及び裏面電極34は銀やアルミニウムなどの材料をスパッタ、蒸着、印刷などの方法で形成できる。太陽電池の別の形態として、多結晶シリコン基板の上に非晶質膜とのヘテロジヤンクションを有していてもよい。たとえばp-シリコン膜2の上に非晶質i層および非晶質n層を積層した構成としてもよい。非晶質層はたとえばCVD法によって形成することができる。

#### 【0025】

本発明のシリコン膜は表面に横方向への張出しを複数有しており、隣り合う張出し部は多くが袋小路形状となっている溝5によって分離されている。そこで本発明の太陽電池では、図3に示すようにこの溝5をまたいで集電電極33を形成することにより集電効率を向上することができる。集電電極33が溝5をまたいでいる部分では集電電極が中空に配置された状態になっている。この構造の集電電極を形成する方法として、ある程度粘度の高い導電性ペーストを塗布焼成する方法、さらにこの上にはんだ等の低融点金属を積層する方法、金属ワイヤーを導電性接着剤で貼着する方法などを適用することができる。

#### 【0026】

##### 【実施例】

###### (基板前処理)

基板として47mm角、厚さ0.6mmの金属級多結晶シリコン基板を用いる。この基板を流水で5分間洗浄した後、硫酸：過酸化水素水=3：1の混合液に10分浸漬する。さらに流水で5分洗浄した後、硝酸：酢酸：フッ酸=600：136：64の混合液に6分30秒浸漬して基板表面をプレーナエッチする。最後に流水で5分洗浄した後、乾燥窒素を吹き付けて基板を乾燥して基板前処理を終了する。

#### 【0027】

###### (太陽電池の作成)

図2に示す液相成長装置を用いて、前記金属級多結晶シリコン基板の上にシリコン膜をエピタキシャル成長する。メルト24は11kgのインジウムにシリコ

ン原料を900℃で飽和溶解したもので、これを886℃に降温して過飽和状態としてから基板28を該過飽和メルト中に浸漬する。基板28はメルト中で毎分10回転する。メルト24をはじめの10分間は毎分0.1℃、次の10分間は毎分0.5℃、残り40分を毎分1.0℃の降温速度で徐冷すると、60分で40乃至60μmの厚さのシリコン膜が得られる。このシリコン膜はバルク部（厚さ20μm）と横方向への張出しを有する突起を複数含む表面部（厚さ20乃至40μm）からなる。

### 【0028】

次に図3を参照して太陽電池の作成の工程を説明する。本発明の多結晶シリコン基板1の上にp-シリコン膜2が前述のごとく液相成長法で形成されている。シリコン膜2の表面にn型拡散剤を2000オングストロームの厚さに塗布後、860℃で焼成してn<sup>+</sup>層（不図示）を形成する。続いてITOを820オングストロームの厚さにスパッタで形成して反射防止膜32とする。次にスクリーン印刷にてグリッド形状に銀ペーストを塗布後焼成して集電電極33を形成する。さらに基板1の裏面に銀ペーストを塗布・焼成して裏面電極34を形成し、太陽電池を得る。

### 【0029】

#### 【発明の効果】

本発明のシリコン膜の成長方法によれば、特別な凹凸形成工程を経ずに、光路長増大に適した凹凸構造を有するシリコン膜を半導体基板の表層に形成できるので、特に短絡電流特性を向上した太陽電池に適した半導体基板を安価に得ることができ、これにより高効率かつ低価格な太陽電池を得ることができる。

### 【0030】

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明のシリコン膜の断面写真を用いて示した模式的な断面図である。

##### 【図2】

本発明のシリコン膜を形成する液相エピタキシャル成長装置の一例を示す側面概略図である。

## 【図3】

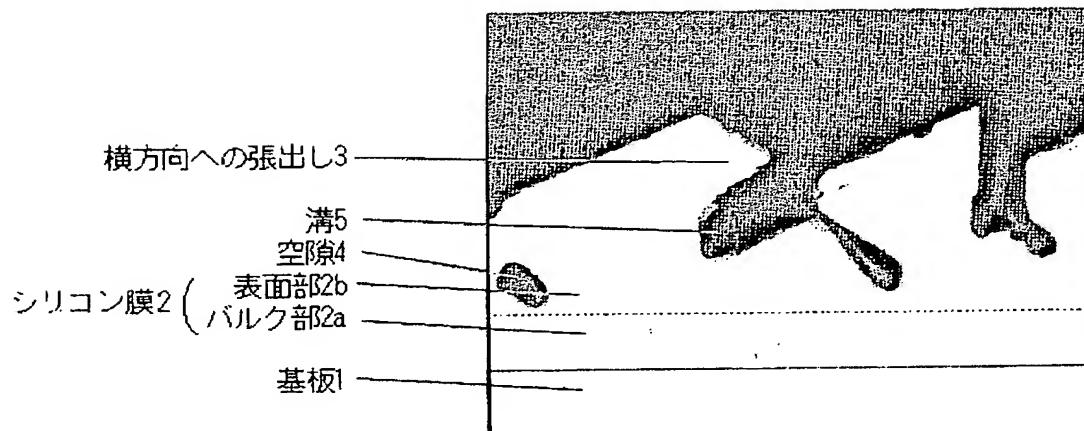
本発明の太陽電池の模式的な断面図である。

## 【符号の説明】

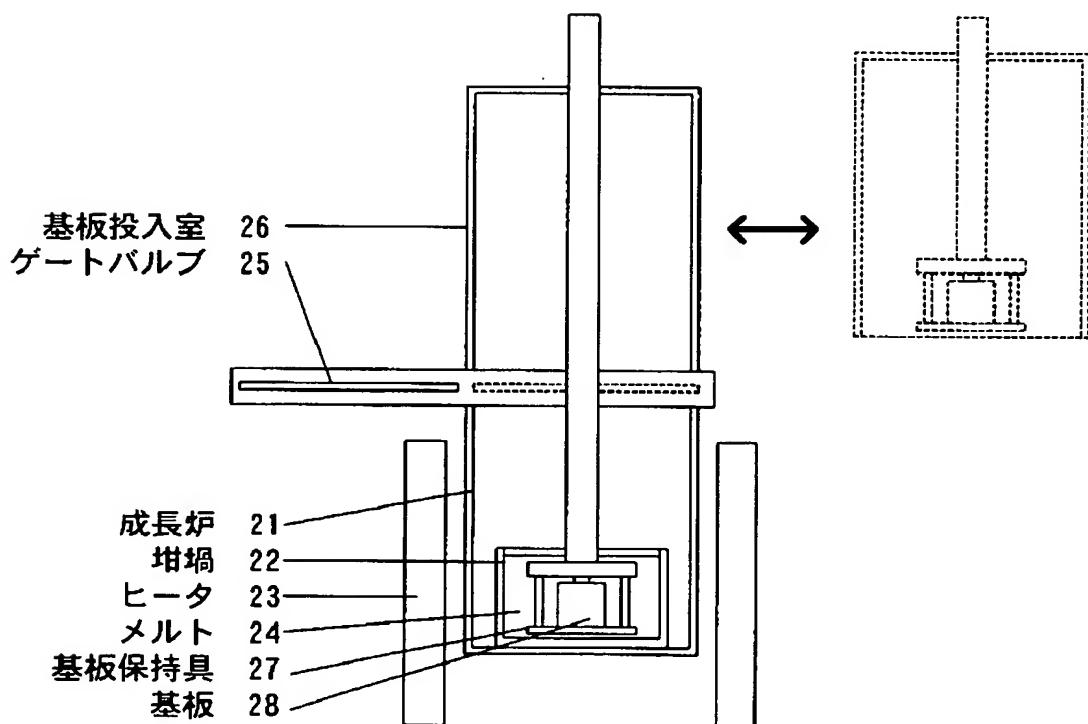
- 1 基板
- 2 シリコン膜
- 2 a バルク部
- 2 b 表面部
- 3 横方向への張出し
- 4 空隙
- 5 溝
- 2 1 成長炉
- 2 2 埋堀
- 2 3 ヒータ
- 2 4 メルト
- 2 5 ゲートバルブ
- 2 6 基板投入室
- 2 7 基板保持具
- 2 8 基板
- 3 2 反射防止膜
- 3 3 集電電極
- 3 4 裏面電極

【書類名】 図面

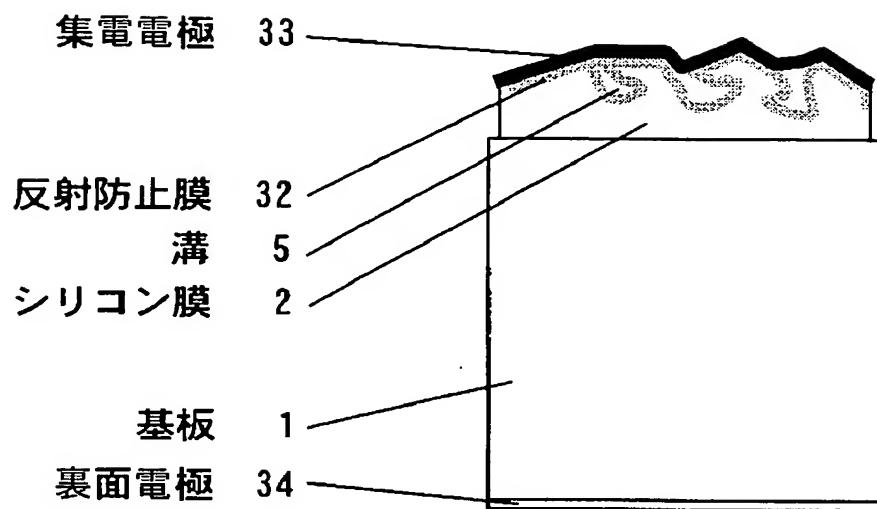
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 袋小路構造のように効率的に光を閉じこめる構造を有し、且つ低コストで提供可能な太陽電池、及び該太陽電池の部材として好適に使用できる半導体基板を得ること。

【解決手段】 基板（1）上にシリコン膜（2）を液相成長させる際に、実質的に空隙を含まないバルク部（2a）を形成した後、横方向への張出し（3）を有する突起を複数含む表面部（2b）を形成することにより、特別な凹凸形成工程を経ずに、光路長増大に適した凹凸構造を有するシリコン膜を半導体基板の表層に形成できるので、特に短絡電流特性を向上した太陽電池に適した半導体基板を安価に得ることができ、これにより高効率かつ低価格な太陽電池を得ることができ

【選択図】 図1

特願2002-287338

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏名 キヤノン株式会社